

L8 ANSWER 13 OF 14 CAPLUS COPYRIGHT 2002 ACS
 AN 1985:108261 CAPLUS
 DN 102:108261
 TI Pyridylmethyl derivatives as pesticides
 PA Katsuta, Sumio, Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 13 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 FAN.CNT 1

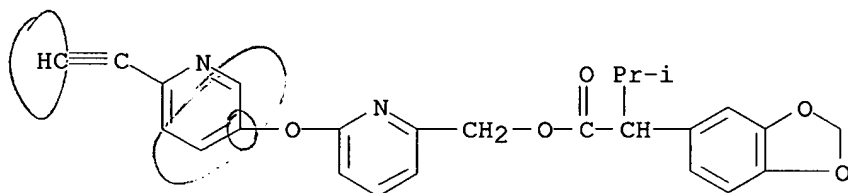
	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 59152303	A2	19840831	JP 1983-24389	19830216
	JP 03026162	B4	19910410		

AB Pyridylmethyl derivs. are pesticides. Thus, 0.2% 3'-(4'-pyridyloxy)-.alpha.'-cyano-2-pyridylmethyl 2,2-dimethyl-3-(2,2-dichlorovinyl)cyclopropanecarboxylate [94337-43-6] in kerosine controlled houseflies by 100% in 24 h. Syntheses of the derivs. are described.

IT **94337-57-2P 94337-80-1P 94337-88-9P**
94337-95-8P 94338-07-5P
 RL: AGR (Agricultural use); BAC (Biological activity or effector, except adverse); BSU (Biological study, unclassified); SPN (Synthetic preparation); BIOL (Biological study); PREP (Preparation); USES (Uses) (prepn. and pesticidal activity of)

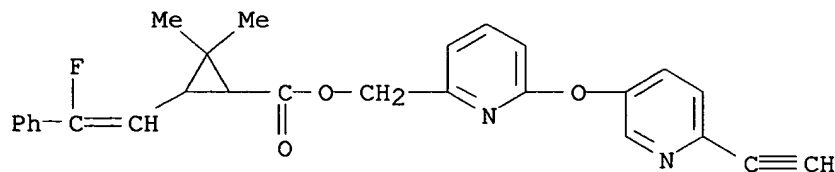
RN 94337-57-2 CAPLUS

CN 1,3-Benzodioxole-5-acetic acid, .alpha.-(1-methylethyl)-, [6-[(6-ethynyl-3-pyridinyl)oxy]-2-pyridinyl]methyl ester (9CI) (CA INDEX NAME)



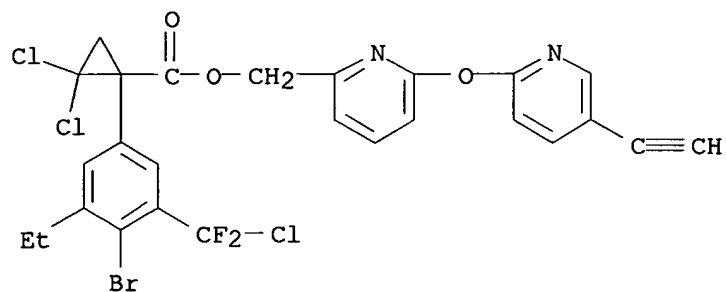
RN 94337-80-1 CAPLUS

CN Cyclopropanecarboxylic acid, 3-(2-fluoro-2-phenylethenyl)-2,2-dimethyl-, [6-[(6-ethynyl-3-pyridinyl)oxy]-2-pyridinyl]methyl ester (9CI) (CA INDEX NAME)



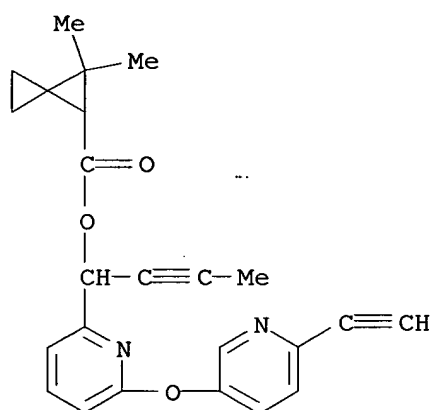
RN 94337-88-9 CAPLUS

CN Cyclopropanecarboxylic acid, 1-[4-bromo-3-(chlorodifluoromethyl)-5-ethylphenyl]-2,2-dichloro-, [6-[(5-ethynyl-2-pyridinyl)oxy]-2-pyridinyl]methyl ester (9CI) (CA INDEX NAME)



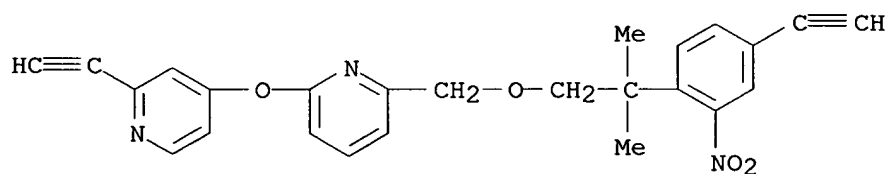
RN 94337-95-8 CAPLUS

CN Spiro[2.2]pentanecarboxylic acid, 2,2-dimethyl-, 1-[6-[(6-ethynyl-3-pyridinyl)oxy]-2-pyridinyl]-2-butynyl ester (9CI) (CA INDEX NAME)



RN 94338-07-5 CAPLUS

CN Pyridine, 2-ethynyl-4-[[6-[[2-(4-ethynyl-2-nitrophenyl)-2-methylpropoxy]methyl]-2-pyridinyl]oxy]- (9CI) (CA INDEX NAME)



⑫ 公開特許公報 (A)

昭59-152303

⑤ Int. Cl.³
A 01 N 53/00
43/40

識別記号
1 0 4
1 0 1

庁内整理番号
7731-4H
7215-4H

④ 公開 昭和59年(1984)8月31日

発明の数 3
審査請求 未請求

(全 13 頁)

④ 新規ピリジルメチル誘導体を含む殺虫剤
殺ダニ剤及びその製造法

② 特 願 昭58-24389

② 出 願 昭58(1983)2月16日

⑦ 発 明 者 勝田純郎
西宮市上甲東園2丁目10番10号

⑦ 発 明 者 広部肇

豊中市岡町北2丁目12番23号

⑦ 発 明 者 南手良裕

豊中市蛍池北町2-5-10 蛍池
スカイハイツ102号

⑦ 出 願 人 勝田純郎

西宮市上甲東園2丁目10番10号

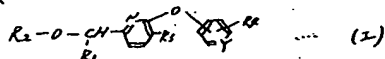
明 細 書

1. 発明の名称

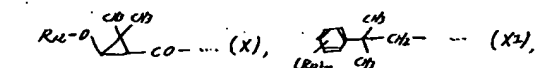
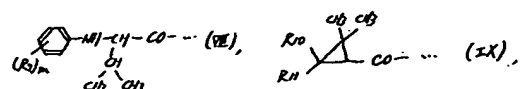
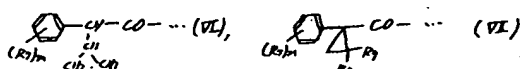
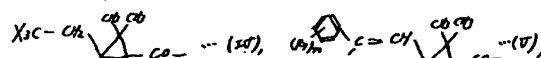
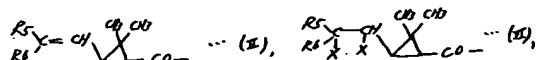
新規ピリジルメチル誘導体を含む殺虫剤、
殺ダニ剤、及びその製造法。

2. 特許請求の範囲

1) 一般式



(式中、R₁は水素原子、シアノ基、エチニル基、
メチル基又はハロゲン原子であり、R₂は
一般式 (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (IX), (X) 又は (XI) で
表わされる基を表す。



ここに、R₁, R₂は同一又は相異なる、メチル
基、ハロゲン原子又はハロメチル基を表わす
が、R₅, R₆が一緒になって \square , \square の環を形
成していてもよい。Xはハロゲン原子を、
nは1以上の整数を表す。R₇は水素原子、ハ
ロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキ
シ基、低級アルキルチオ基、低級ハロアルキ
ル基、低級ハロアルコキシ基、低級ハロアル
キルチオ基又はメチレノジアルキル基を表わす。
R₈は水素原子、メチル基、ハロゲン原子又は
シアノ基を表し、R₉はメチル基、フルオロ原
子又はクロロ原子を表す。R₁₀はメチル基又は
フルオロ原子であり、R₁₁はメチル基、フルオロ原
子、メトキシ基又はメトキシメチル基を表わ
す。なおR₁₂とR₁₃が一緒になってエチレン、ト
リメチレン、テトラメチレン環を形成する場合
を含む。R₁₄は炭素数が1-6のアルキ
ル基、ハロアルキル基又はハロゲン原子、X

ケル基あるいはトリフルオロメチル基を置換されてもよいフェニル基を示す。R₁は、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アルキルオキシ基、低級ハロアルキル基、低級ハロアルコキシ基、フェニル基、エチニル基、ニトリル基又はニトロ基を示す。

Yは窒素原子又はメチン基を表わすが、R₂が一般式(Ⅱ),(Ⅲ),(Ⅳ),(Ⅴ),(Ⅵ),(Ⅶ),(Ⅷ),(Ⅸ),(Ⅹ)の場合、

Yは窒素原子の対を示す。R₃は水素原子又はフッ素原子であり、R₄は水素原子、ハロゲン原子、メチル基、メトキシ基、トリフルオロメチル基又はエチニル基を表わす。) 下示されるビリジルメチル誘導体を含有することと特許とする類出、特許二例。

(2)一般式

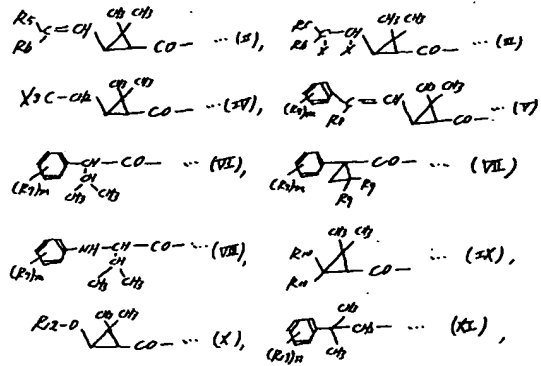


(式中、R₂は一般式(Ⅱ),(Ⅲ),(Ⅳ),(Ⅴ),(Ⅵ),(Ⅶ),(Ⅷ),(Ⅸ),(Ⅹ)又は(XI)で表わされる基を示す。

又はフロル原子を示す。R₃はメチル基又はフロル原子であり、R₄はメチル基、フロル原子、メトキシ基又はメトキシメチル基を表わす。なおR₃とR₄が一緒になるとエチレン、トリメチレン、テトラメチレン鎖を形成する場合を含む。R₅は炭素数が1~6のアルキル基、ハロアルキル基又はハロゲン原子、メチル基あるいはトリフルオロメチル基を置換されてもよいフェニル基を示す。R₆は、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アルキルオキシ基、低級ハロアルキル基、低級ハロアルコキシ基、フェニル基、エチニル基、ニトリル基又はニトロ基を示す。) 下示されるカルボン酸あるいはアルコール又はその反応性誘導体と一般式

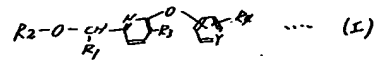


(式中、R₁は水素原子、シアノ基、エチニル基、メチル基又は1-プロピニル基を示す。Yは窒素原子又はメチン基を表わすが、R₂が一般



にR₁, R₂は同一又は相異なる、メチル基、ハロゲン原子又はハロメチル基を表わすが、R₃, R₄が一緒になると \square , \square の環を形成していてもよい。Xはハロゲン原子を、m, nは1~3の整数を示す。R₅は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アルキルオキシ基、低級ハロアルキル基、低級ハロアルコキシ基、低級ハロアルキルオキシ基又はメチレンジオキシ基を表わす。R₆は水素原子、メチル基、ハロゲン原子又はシアノ基を示し、R₇はメチル基、フルオロ原

素(Ⅱ),(Ⅲ),(Ⅳ),(Ⅴ),(Ⅵ),(Ⅶ),(Ⅷ),(Ⅸ),(Ⅹ)の場合、Yは窒素原子の対を示す。R₃は水素原子又はフッ素原子であり、R₄は水素原子、ハロゲン原子、メチル基、メトキシ基、トリフルオロメチル基又はエチニル基を表わす。) 下示されるアルコール又はその反応性誘導体と反応させることと特許とする一般式

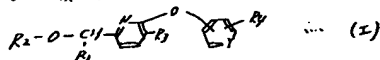


(にR₁, R₂, R₃, R₄, Yは前述と同じ意味を表わす。) 下示されるビリジルメチル誘導体を含有することと特許とする特許請求の範囲(1)項記載の類出、特許二例。

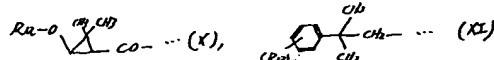
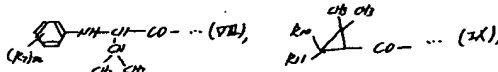
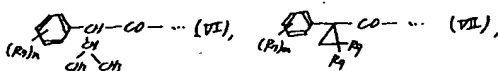
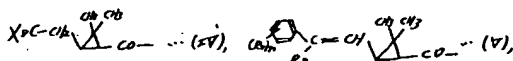
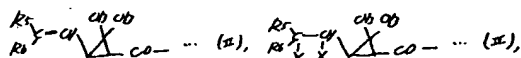
(3)補助例としてビレスロイド用薬剤を含有することと特許とする特許請求の範囲(1)項記載の類出、特許二例。

3. 発明の詳細な説明

本発明は一般式



(式中、 R_1 は水素原子、シアノ基、エチニル基、メチル基又はノプロビニル基であり、 R_2 は一般式(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)又は(X)で表わされる基を示す。



ここに、 R_1, R_2 は同一又は相異なる $2, 4, 6$ -メチル基、ハロゲン原子又はハロメチル基を表わす。また、 R_1, R_2 が一緒になると、 C_6H_4 の環を形成していてもよい。Xはハロゲン原子を

示す。

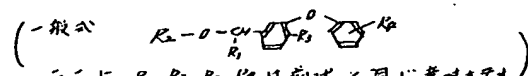
Yは窒素原子又はメチン基を表わすが、 R_2 が一般式(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)、(IX)、(X)の場合はYは窒素原子のみである。 R_2 は水素原子又はフッ素原子であり、 R_3 は水素原子、ハロゲン原子、メチル基、メトキシ基、トリフルオロメチル基又はエチニル基を表わす。)と表わされる新規ビジズメチル誘導体は有効成分として含有することを特徴とする殺虫、殺菌、殺菌剤及びその製造法に関する。

従来、有機リン剤、あるいはカーバメート系殺虫剤が農業の主流として、農作物の生産向上に寄与して来たが、近年、これらの農薬に対する抵抗性の発達は著しく、又環境汚染性の故に新しいタイプの殺虫剤の創出が切望されている。最近、天然の殺虫成分であるピリトリンの化学構造を改変し、その誘導体の研究が広く進められ、これらの化合物は、選択性、低毒性であること、低毒性であること、あるいは有機リン剤、カーバメート系殺虫剤に比

ては、その毒性を減らす、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級ハロアルキル基、低級ハロアルコキシ基、低級ハロアルチオ基又はメチレンチオキシ基を表わす。 R_2 は水素原子、メチル基、ハロゲン原子又はシアノ基であり、 R_3 はメチル基、フェニル基又はフロニル基を示す。 R_4 はメチル基又はフロニル基であり、 R_5 はメチル基、フロニル基、メトキシ基又はメトキシメチル基を表わす。なお、 R_4 と R_5 が一緒になるとエチレン、トリメチレン、テトラメチレン鎖を形成する場合がある。また、 R_4 は炭素数 $1 \sim 6$ のアルキル基、ハロアルキル基又はハロゲン原子、メチル基あるいはトリフルオロメチル基に置換されてもよいフェニル基を示す。 R_5 は、水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基、低級ハロアルコキシ基、低級ハロアルチオ基、フェニル基、エチニル基、ニトリル基又はニト

基であることから、既に殺虫剤に用いられる化合物として期待され、いくつかは既に農業、家庭用、防疫用として広く実用に供されている。今日まで、ピレスロイド剤に対する抵抗性の発達は困難なものとされ、事実、実際の防除面や問題となった例は少ないが、虫媒が種の存続の場を示すに反して、その殺虫性が、抵抗性の発達の可能性を前提として対処するのが各々に与えられる。

そこで本発明者らは、現在広く実用に供されている代表的なピレスロイド

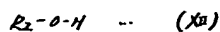


ここに、 R_1, R_2, R_3, R_4 は前述と同じ意味である。

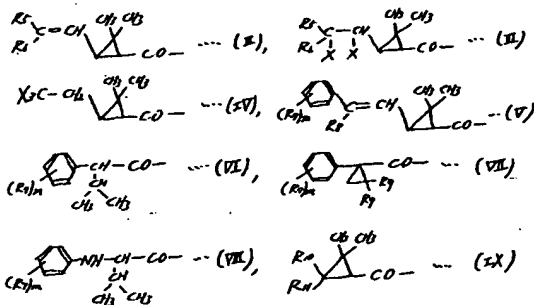
これに特長抵抗性の発達を防止する場合、これに代替される有効なピレスロイド剤を探索すべく研究を開始した。そして、実験室レベルで幾度代にわたって淘汰され感受性が低下した誘導体を用いて、鋭意研究も経たず結果、一般式(I)で表わされる化合物の如く、ベンゾ

塩化糖基と対して感受性糖基と同様、高い
反応性を示す一方、塩化糖基及び塩化
糖基に対する感受性が非常に低いことを発見し、
本発明を完成した。なお、1個より2個
のビリジノ環と導入する方法より、塩化糖基
現所制に有効であることが明らかとなった。

本発明で有効成分として用いられる式(IX)で
表わされる化合物は、エステル及びエー
テル製造の一般方法に基づいて一般式



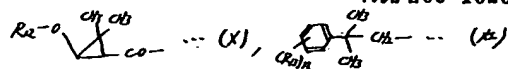
(式中、 R_2 は一般式(II),(III),(IV),(V),(VI),(VII),(IX),(X)
又は(XI)で表わされる基を表す。



メチル基又はトリフルオロメチル基で置
換されてあるビリジノ環を表す。 R_2 は、水
素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基、低
級アルコキシ基、低級アルキルケオ基、低級
ハロアルキル基、低級ハロアルコキシ基、フ
ルオアルキル基、エチニル基、ニトリル基又はニ
トロ基を表す。)で表わされるカルボン酸か
いはアルコール又はその反応性誘導体と一般
式

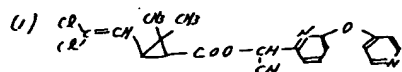


(式中、 R_3 は水素原子、シアノ基、エチニル基、
メチル基又は1-アロピニル基を表す。 Y は
窒素原子又はメチン基を表す。また、 R_2 が一般
式(II),(III),(IV),(V),(VI),(VII),(IX),(X)の場合、 Y
は窒素原子の形を表す。 R_3 は水素原子又はフ
ッ素原子であり、 R_4 は水素原子、ハロゲン原
子、メチル基、メトキシ基、トリフルオロメ
チル基又はエチニル基を表す。)で表わされ
るアルコール又はその反応性誘導体と反応さ
せることにより調製し得る。カルボン酸の

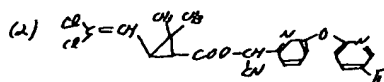


ここで、 R_3, R_4 は同一又は相異なる、メチル
基、ハロゲン原子又はハロメチル基を表わす
が、 R_3, R_4 が一緒になつて $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO-} \end{array}$ の環を
形成していてもよい。 X はハロゲン原子で、
 n は1~5の整数を表す。 R_5 は水素原子、
ハロゲン原子、低級アルキル基、低級アルコ
キシ基、低級アルキルケオ基、低級ハロアル
キル基、低級ハロアルコキシ基、低級ハロア
ルキルケオ基又はメチレンジケオ基を表わ
す。 R_6 は水素原子、メチル基、ハロゲン原子
又はシアノ基を表す。 R_7 はメチル基、フルオ
ロ原子又はフロロ原子を表す。 R_8 はメチル基
又はフロロ原子であり、 R_9 はメチル基、フロ
ロ原子、メトキシ基又はメトキシメチル基を
表す。なお、 R_2 と R_3 が一緒になつてエチレン
トリメチレン、テトラメチレン鎖を形成する
場合も含まれる。 R_{10} は炭素数1~6のア
ルキル基、ハロアルキル基又はハロゲン原子、

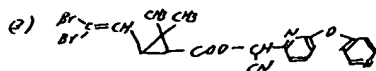
反応性誘導体として作成した酸ハライド、酸
基水、低級アルキルエステル、アロカリ金
属塩を比較検討される。アルコールの反応性
誘導体としては則ちハロライド、アロマイ
ド、アトルエンスルホン酸エステルなどから
作られる。反応は通常の溶媒中で必要により
触媒剤または触媒として有機酸または無機酸
基又は酸の存在下に必要により加熱下に行な
われる。一般式(IX)の酸成分において、一般式
(II),(XI)及び一般式(XI)で R_2, R_3 が共にメチル基
である場合以外は、少なくとも1個の不斉炭
素が存在し、通常の合成法で得られるものは二
通りの混合物であり、これらの各々をもち
ろん本発明に含まれる。なおアルコール成分
に不斉炭素が存在する場合と同様である。上
記式(IX)で表わされる化合物の代表例を表わす
の通りであるが、本発明はこれらの例の
みに限定されるものではない。



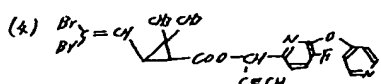
3'-(4-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン 2,2-ジメチル
3-(2,2-ジプロピル)シロTolポソカチンチン
75° 1.5685



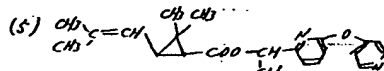
3'-(4-700-2-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン
2,2-ジメチル-3-(2,2-ジプロピル)シロTolポソカチンチン
75° 1.5648



3'-(4-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン 2,2-ジメチル
3-(2,2-ジプロピル)シロTolポソカチンチン
75° 1.5813



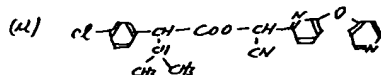
3'-(4-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン 2,2-ジメチル
2,2-ジメチル-3-(2,2-ジプロピル)シロTolポソカチンチン
75° 1.5820



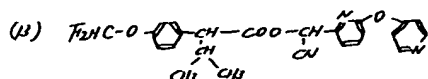
3'-(4-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン 2,2-ジメチル
3-(2,2-ジプロピル)シロTolポソカチンチン
75° 1.5567



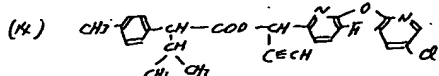
3'-(4-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン 2,2-ジメチル
3-(2-シア)-2-(4-700)シロTolポソカチンチン
75° 1.5811



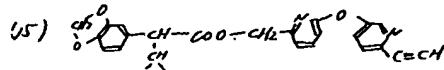
3'-(4-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン α-(4-700)シロTolポソカチンチン
75° 1.5648



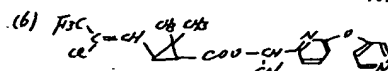
3'-(4-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン α-(4-700)シロTolポソカチンチン
75° 1.5609



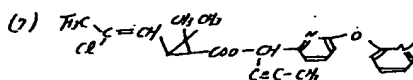
3'-(4-700-2-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン α-(4-700)シロTolポソカチンチン
75° 1.5725



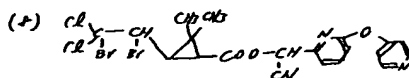
3'-(4-700-2-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン α-(4-700)シロTolポソカチンチン
75° 1.5751



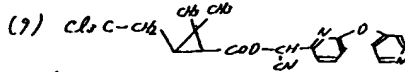
3'-(4-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン 2,2-ジメチル
3-(2-700-2-トリプロピル)シロTolポソカチンチン
75° 1.5681



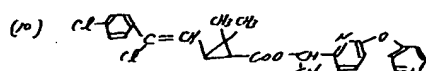
3'-(2-ビリジンチン)-α'-(1-700)シロTolポソカチンチン
2,2-ジメチル-3-(2-700-2-トリプロピル)シロTolポソカチンチン
75° 1.5704



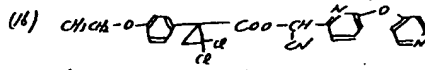
3'-(4-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン 2,2-ジメチル
3-(1,2-ジプロピル-2,2-ジプロピル)シロTolポソカチンチン
75° 1.5729



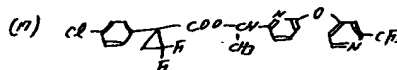
3'-(4-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン 2,2-ジメチル
3-(2,2,2-トリプロピル)シロTolポソカチンチン
75° 1.5750



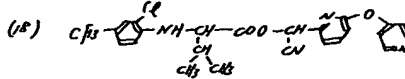
3'-(4-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン 2,2-ジメチル
3-{2-700-2-(4-700)シロTolポソカチンチン}シロTolポソカチンチン
75° 1.5807



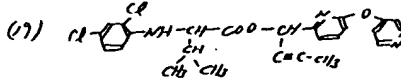
3'-(4-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン α-(4-700)シロTolポソカチンチン
75° 1.5826



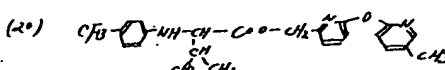
3'-(3-トリプロピル)4-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン
1-(4-700)シロTolポソカチンチン
75° 1.5866



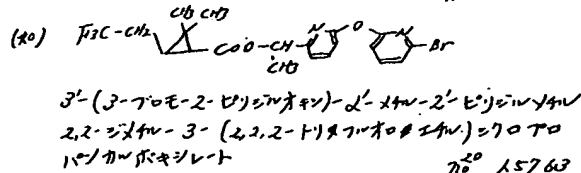
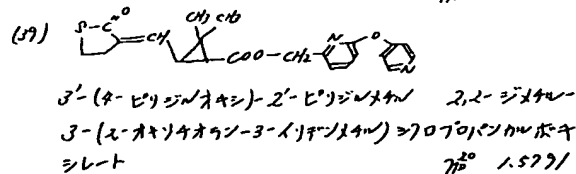
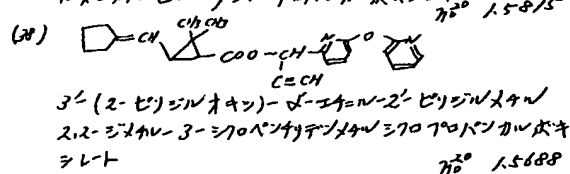
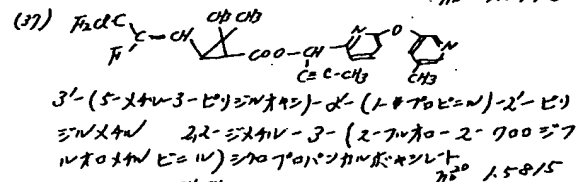
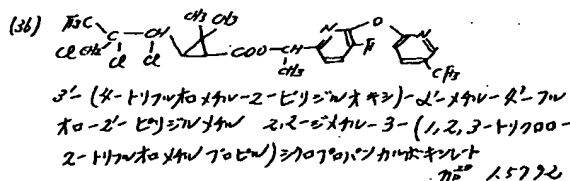
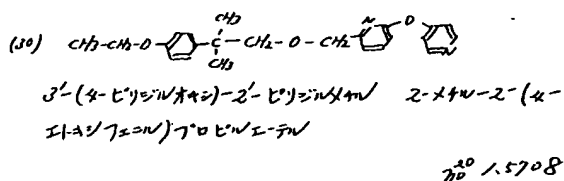
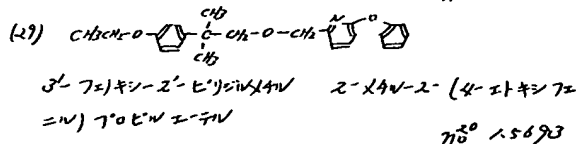
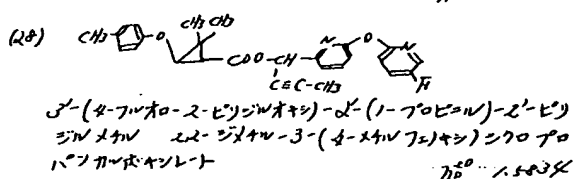
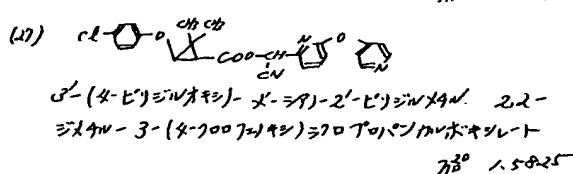
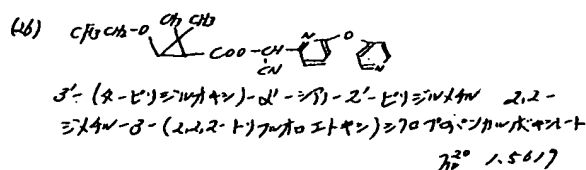
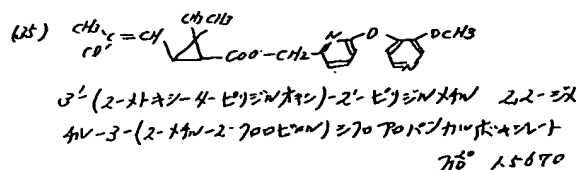
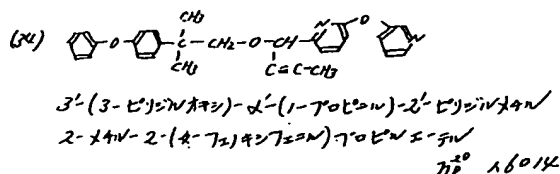
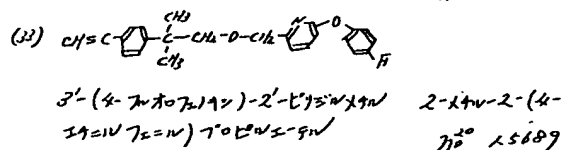
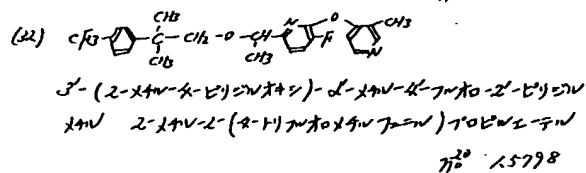
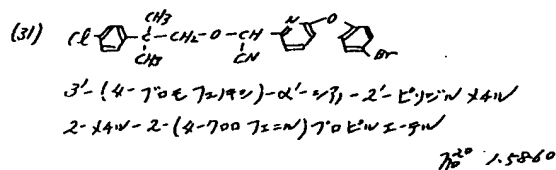
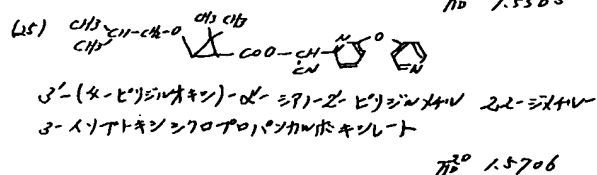
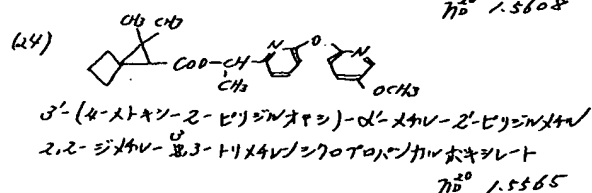
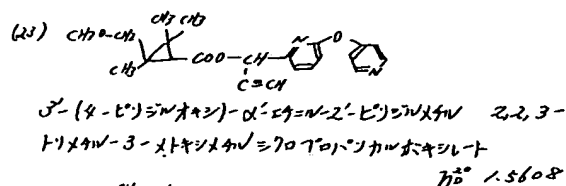
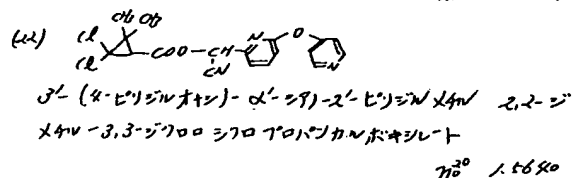
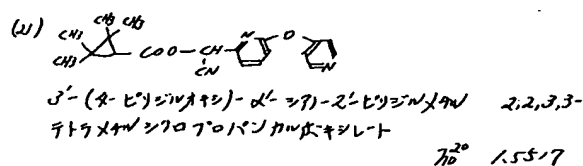
3'-(4-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン α-(2-700-4-トリプロピル)シロTolポソカチンチン
75° 1.5822

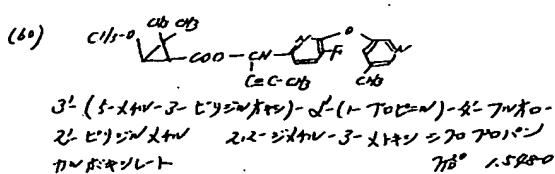
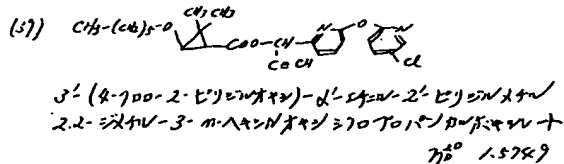
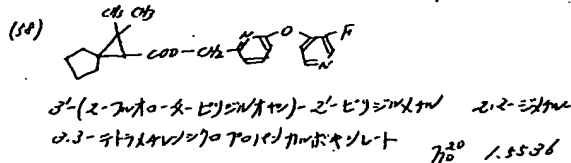
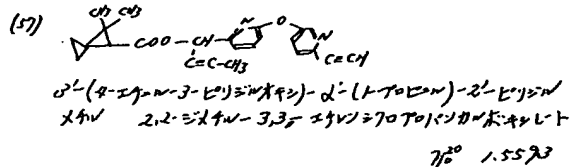
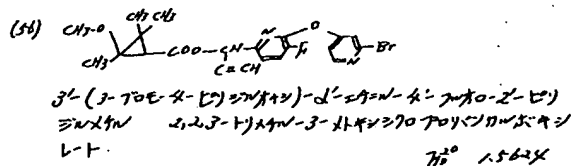
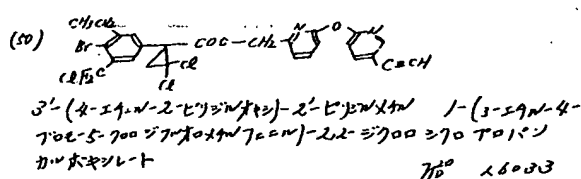
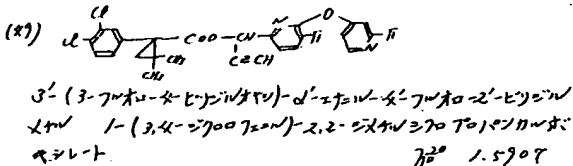
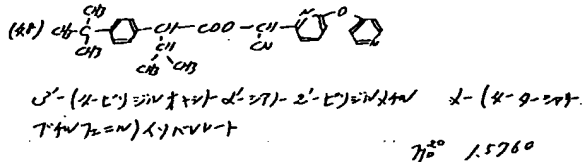
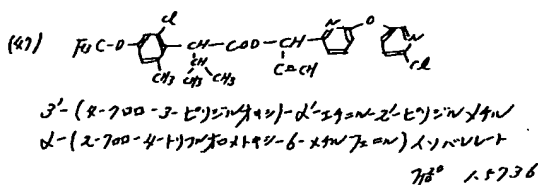
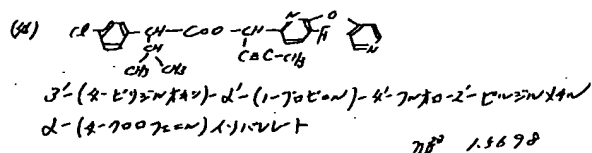
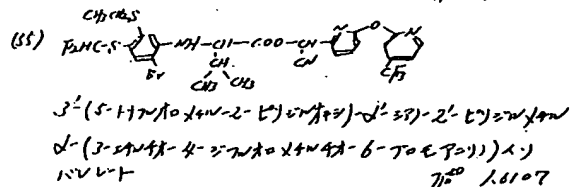
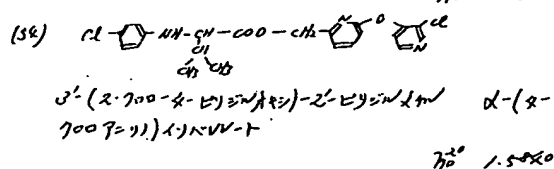
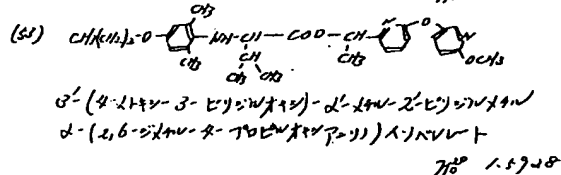
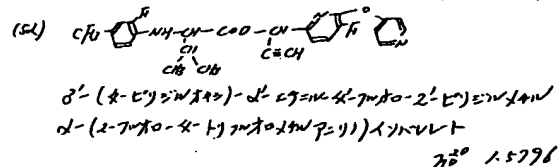
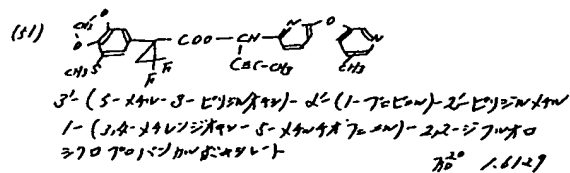
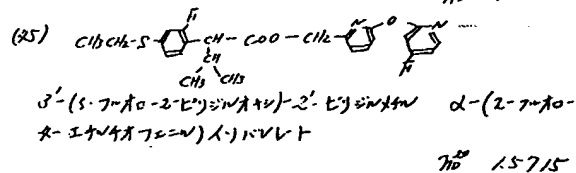
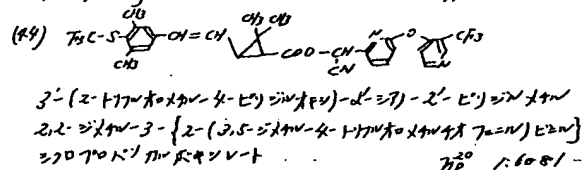
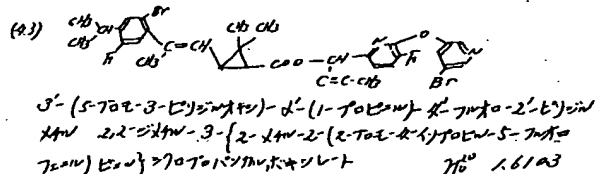
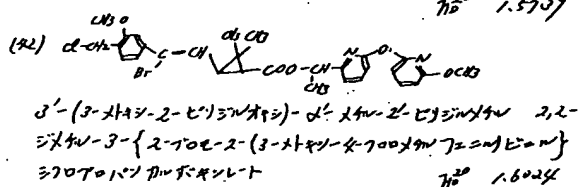
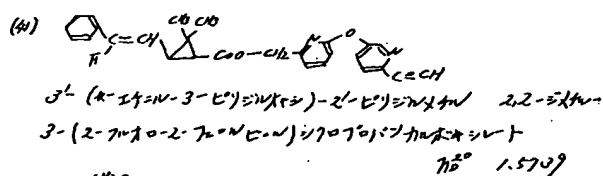


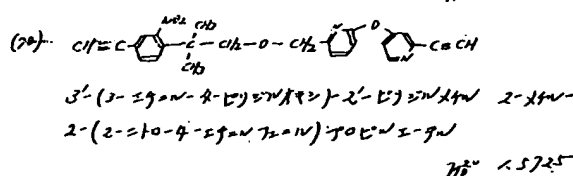
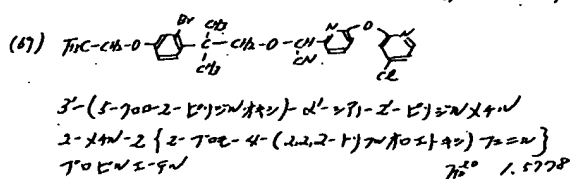
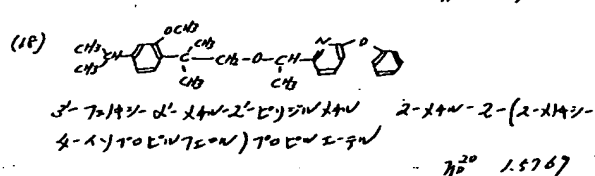
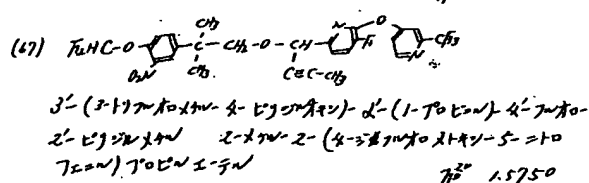
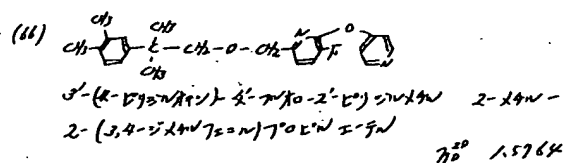
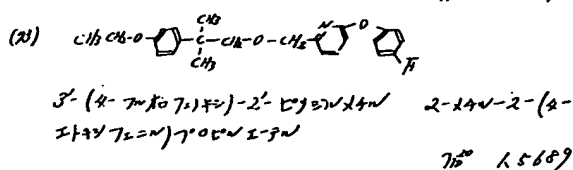
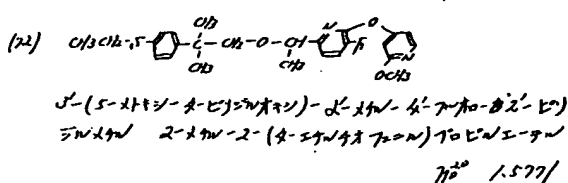
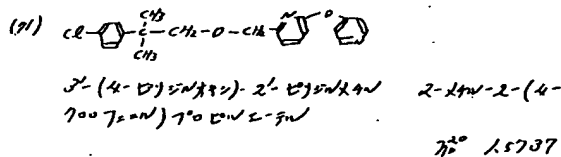
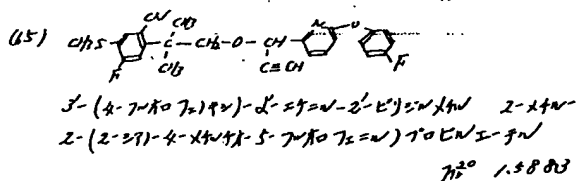
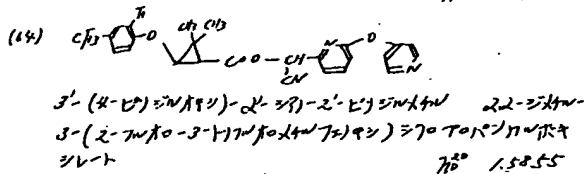
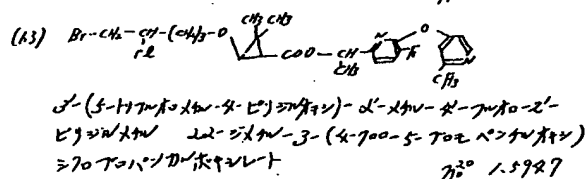
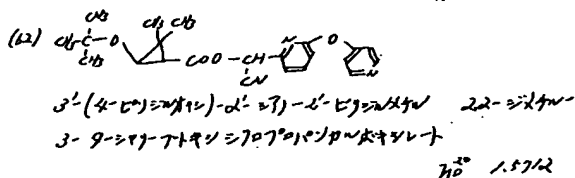
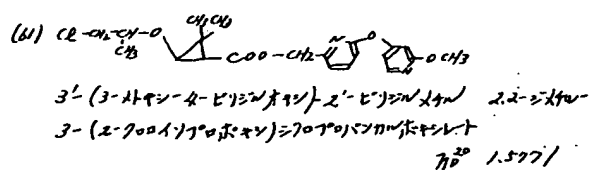
3'-(4-ビリジンチン)-α'-(1-700)シロTolポソカチンチン
α-(2,4-ジプロピル)シロTolポソカチンチン
75° 1.5794



3'-(4-700-2-ビリジンチン)-α'-シア)-2'-ビリジンチン α-(4-トリプロピル)シロTolポソカチンチン
75° 1.5781







本発明の殺虫、殺ダニ剤で有効成分として用
 いる化合物は新規化合物であり、常温下固体
 または液体であり、有機溶剤一般に易溶であ
 る。従って散布用殺虫剤としては、乳剤、油
 剤、粉剤、水和剤、エマルジョン剤などに用
 いることができる。又、本発明の化合物は蒸
 気と混合して蚊取線香の如き家庭用殺虫剤と
 して使用することもできる。又、この有効成
 分を適当な有機溶剤に溶解して台紙に浸し
 又は適当な溶剤に溶かし適当な加剤体によ
 って如組蒸散させるか、いわゆる電気蚊取り
 機に使用する場合は蚊取線香と同様に優れた効果
 を示す。なお本発明の化合物は従来のピレス
 ロイドに比べて毒性が安定的であり、しかも殺虫ス
 ペリトルが広いこと、低毒性であること、安
 定であることから、従来の有機リン剤、有機
 硫黄系殺虫剤に替わる農薬用殺虫剤として
 使用するに値する。本発明の殺虫、殺ダニ
 剤の用途として、ハエ、蚊、フナエリ等の衛
 生害虫をはじめ、有機リン剤、カーバメート

剤抵抗性ツマゲロコバイ、ウンカ類、ニ
カメイチュウ、カメムシ類、ヨトウガ、ユナ
ガ、タバコガ、マメヅウムシ、ヤガ、モンシ
ロウコウ、フリゲムシ、ハマキ、アブラムシ、
カイガラムシ類等の農業害虫、コナジラウ等の
雑穀害虫、タバコ類等の防除に極めて有用であ
る。また本発明の殺虫、殺菌剤に *N*-オクタ
ヒシロヘプタジカルベンザイド (商品名 *MGK-264*),
N-オクタヒシロヘプタジカルベンザイドと *γ*-ヒス
トルボン塩塩の混合物 (商品名 *MGK-5026*),
サイネジリン 500, オクタクロロジプロピル
エーテル, ビベロニルアトキサイドなどの共
力剤を加えることでの殺虫効果を一層高めるこ
とができる。また本発明の殺虫、殺菌剤に
他の殺虫剤、例えば フェニトロキサ
ン、DDVP, テイアジリン、プロバクス、ピリカ
フェンケオンなどの有機リン剤、*NAC*, *MINC*,
BPMC, *PHC* などのカーバメート剤、ピレ
トリン、アレスリン、フタールスリン、フラ
メトリン、フェノトリン、ペルメトリン、サ

イベルメクトリン、チカメトリン、フェンバレ
レート、フェンプロバネートなどの従来のピ
レスロイド系殺虫剤、カルタップ、クロルフ
エナミジン、メリミルなどの殺菌剤、あるいは
殺菌剤、殺菌剤、殺菌剤、殺菌剤、殺菌剤
を長期間に、肥料その他の農業に混合するこ
とにより、効果のすぐれた長期的組成物が得
られ、効力の増大化、薬剤間の相乗効果も他
に期待しえるものである。

次に本発明で有効成分として用いる化合物
の合成実施例を示す。

一般式(XI)の酸又はアルコールは既に公知で
あり、一方一般式(XII)を表わすアルコールは
3-フェニル-2-ピリジメチルアルコールの製造に
準じて、例えば図1に従って容易に得られる。

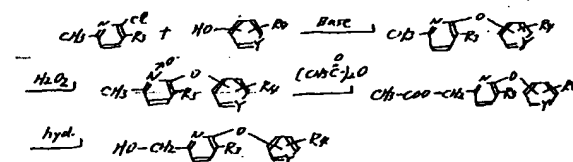


図 1

合成実施例 1.

- A) アルコールとカルボン酸ハライドとの反応
によるエステル合成
2,2-ジメチル-3-(2-フルオロ-2-トリフルオロメチル)シ
クロプロパノカルボン酸クロライド 5.5g を乾燥ベン
ゼン 15 ml に溶解し、これに 3-(2-ピリジメチ
ル)-2-フェニル-2-ピリジメチルアルコール 4.6g を
乾燥ベンゼン 20 ml に溶解したものを加え、
さらに縮合剤として乾燥ピリジンの 2 ml を加
え、さらにピリジン塩酸塩を析出させ、密栓して
室温で一晩放置後ピリジン塩酸塩の結晶を分
別した後、ベンゼン溶液をほうろくで乾燥し、
ベンゼンを減圧下で除去して 3-(2-ピリジメチ
ル)-2-フェニル-2-ピリジメチル 2,2-ジメチル-3-(2-フル
オロ-2-トリフルオロメチル)シクロプロパノカル
ボン酸クロライド 5.5g を得た。

合成実施例 2.

- B) アルコールとカルボン酸との反応によるエ
ステルの合成
2,2-ジメチル-3-(2-フェニル-2-ピリジメチル)シ
クロプロパノカルボン酸 5.5g を

乾燥ベンゼン 20 ml に溶解し、これに 3-(2-ピリ
ジメチル)-2-フェニル-2-ピリジメチルアルコール 4.6g を
乾燥ベンゼン 20 ml に溶解したものを加え、
さらに縮合剤として乾燥ピリジンの 2 ml を加
え、さらにピリジン塩酸塩を析出させ、密栓して
室温で一晩放置後ピリジン塩酸塩の結晶を分
別した後、ベンゼン溶液をほうろくで乾燥し、
ベンゼンを減圧下で除去して 3-(2-ピリジメチ
ル)-2-フェニル-2-ピリジメチル 2,2-ジメチル-3-(2-フル
オロ-2-トリフルオロメチル)シクロプロパノカル
ボン酸クロライド 5.5g を得た。

合成実施例 3.

- C) アルコールのハライドとアルカリ金属カル
ボン酸塩との反応によるエステルの合成
2,2-ジメチル-3-(2-フェニル-2-ピリジメチル)シ
クロプロパノカルボン酸のナトリウム塩 5.5g と 3-(2-
ピリジメチル)-2-フェニル-2-ピリジメチルアルコール 4.6g を
ベンゼン 50 ml に懸濁させ、室温下に 3 時間
窒素気流中で反応させた後、反応液を冷却し
析出する食塩を分別した後、食塩水で充分洗

淨後ほう硝下乾燥し、ベンゼンを減圧下に留
置して ジ-(4-ビロジメチルオキシ)-2-ビロジメチル
2,2-ジメチル-3-(2-オキシテトラヒドロ-3-イソプロピルフェニル)シクロ
プロパンカルボキシレート 6.7g を得た。

合成実施例4

1) アルコールとカルボン酸の低級アルキルエ
ステルとエニステル交換反応

2,2-ジメチル-3-(4-700-5-アロペンチルオキシ)シクロ
プロパンカルボン酸のメチルエステル 6.6g と 3-(5-
トリフルオロメチル-4-ビロジメチルオキシ)-2-メチル-4-700-
2-ビロジメチルアルコール 6.1g を 150°C に加熱す
る。温度が 150°C に達した時にナトリウム
0.25g を加え、メタノールの留去を開始する。
メタノールの留去が停止したら更にナトリウ
ム 0.25g を加え、理論量のメタノールを得る
まで温度を 150°C 前後に保ち前記操作を繰返
し行なう。ついで混合物を冷却しエーテルに
溶解し、エーテル溶液を希塩酸、食塩水、食
塩水で洗淨後ほう硝下乾燥し、エーテルを
減圧下に留置して ジ-(5-トリフルオロメチル-4-ビ

ロジメチルオキシ)-2-メチル-4-700-2-ビロジメチル
2,2-ジメチル-3-(4-700-5-アロペンチルオキシ)シクロ
プロパンカルボキシレート 10.2g を得た。

合成実施例5

E) アルコールのハライドと有機第3級塩基の
カルボン酸塩との反応によるエステルの合成
2-(2-700-4-トリフルオロメチル-6-メチルフェニル)イソバ
レリタン酸 6.0g をアセトン 50 ml に溶解し、
これに ジ-(4-700-3-ビロジメチルオキシ)-2-エチル-
2-ビロジメチルプロピド 6.2g を加える。かく拌
下にトリエチルアミン 4 ml を加え、60~80°C
で3時間反応させたのちエーテルで溶解し、
エーテル溶液を希塩酸、食塩水、食塩水で洗
淨後ほう硝下乾燥しエーテルを減圧下に
留置して ジ-(4-700-3-ビロジメチルオキシ)-2-エチル-
2-ビロジメチル 2-(2-700-4-トリフルオロメチル-6-
メチルフェニル)イソバレート 7.0g を得た。

合成実施例6

F) アルコールとハライドとの反応によるエ
ステルの合成

および テトラアチルアンモニウムプロピド 1.1g
を加え、80°C にて1時間加熱かく拌した。室
温まで冷却後、水を加え、ベンゼンにて抽出
し水洗した。ベンゼン抽出液をほう硝下乾燥
後、減圧下にベンゼンを留去し得られた粗
エーテルをシリカゲルのカラムにて精製して
ジ-(7-フェニル)-2-メチル-2-ビロジメチル 2-メチル-
2-(2-メチル-4-イソプロピルフェニル)プロピルエーテル
8.0g を得た。

次に本発明によつて提供される組成物があ
るものの下にあることをより明らかにするた
めの実験成績を示す。

試験例1. 殺虫による殺虫試験

本発明の化合物の 0.2% 白灯溶液 (A), 0.2%
とサイネピリン 500 0.2% の白灯溶液 (B),
0.1% とフタールスリン 0.1% の白灯溶液 (C)
及びアレスリン、フタールスリンのそれぞれ 0.2%
の白灯溶液とフマイエドエの蒸下仰紙等と
並べた試験薬剤の相対有効度を算出し、更に必

乾燥アセトニトリル 20 ml に水素化ナトリウ
ム (60% in oil) 0.90g を加え、次いで 2-メチ
ル-2-(4-700フェニル)プロピルアルコール 0.7g を
10 ml のアセトニトリルに溶かし溶液を
50°C で滴下した。30分間加熱還流したのち
ジ-(4-ビロジメチルオキシ)-2-ビロジメチルプロピド
6.0g を 10 ml のアセトニトリルに溶かし溶液を
10分間で滴下し、さらに1時間加熱還
流した。室温まで冷却後、水を加え、トルエ
ンにて抽出した。トルエン抽出液を飽和食塩
水で洗淨後、ほう硝下乾燥した。減圧下にト
ルエンを留去し得られた粗エーテルをシリ
カゲル 100g のカラムクロマトグラフィに
より精製し、ジ-(4-ビロジメチルオキシ)-2-ビロジメ
チル 2-メチル-2-(4-700フェニル)プロピルエーテル
6.1g を得た。

合成実施例7

50% NaOH 水溶液 15.0g、2-メチル-2-(2-メチル-
4-イソプロピルフェニル)プロピルプロピド 6.0g、ジ-
フェニル-2-メチル-2-ビロジメチルアルコール 6.6g、

時間後の収収率を次のとおり示す。

(1)内は4時間後の収収率を示す。

供試薬剤	(A)	(B)	(C)
アレスリン	1.00 (26)	—	—
79-アレスリン	2.55 (34)	—	—
(1)	2.58 (100)	2.70 (100)	2.49 (100)
(2)	2.30 (100)	2.27 (100)	2.30 (100)
(3)	2.71 (100)	2.93 (100)	2.58 (100)
(4)	2.44 (100)	2.52 (100)	2.40 (100)
(5)	2.56 (100)	2.64 (100)	2.43 (100)
(6)	2.72 (100)	2.89 (100)	2.51 (100)
(7)	2.35 (100)	2.08 (100)	2.32 (100)
(8)	2.67 (100)	2.56 (100)	2.55 (100)
(9)	2.48 (100)	2.50 (100)	2.37 (100)
(10)	2.51 (100)	2.55 (100)	2.42 (100)
(11)	2.29 (100)	2.06 (100)	2.23 (100)
(12)	2.64 (100)	2.59 (100)	2.44 (100)
(13)	2.68 (100)	2.53 (100)	2.47 (100)
(14)	2.14 (90)	2.71 (100)	2.25 (100)
(15)	2.25 (99)	2.97 (100)	2.24 (100)
(16)	2.36 (100)	2.14 (100)	2.30 (100)
(17)	1.97 (62)	2.35 (100)	2.16 (92)
(18)	2.53 (100)	2.60 (100)	2.49 (100)
(19)	2.28 (100)	2.33 (100)	2.27 (100)

供試薬剤	(A)	(B)	(C)
(20)	2.21 (99)	2.85 (100)	2.20 (100)
(21)	2.48 (100)	2.39 (100)	2.41 (100)
(22)	2.35 (100)	2.22 (100)	2.32 (100)
(23)	2.39 (100)	2.06 (100)	2.27 (100)
(24)	1.85 (78)	2.17 (92)	2.05 (89)
(25)	2.26 (100)	2.21 (100)	2.33 (100)
(26)	2.38 (100)	2.14 (100)	2.34 (100)
(27)	2.40 (100)	2.30 (100)	2.27 (100)
(28)	2.08 (89)	2.33 (100)	2.16 (91)
(29)	2.57 (100)	2.49 (100)	2.40 (100)
(30)	2.54 (100)	2.51 (100)	2.42 (100)
(31)	2.25 (92)	2.78 (100)	2.21 (99)
(32)	1.91 (82)	2.47 (100)	2.08 (92)
(33)	2.23 (100)	2.92 (100)	2.24 (100)
(34)	1.88 (78)	2.46 (97)	1.96 (90)
(35)	2.07 (90)	2.43 (100)	2.13 (99)
(36)	1.77 (70)	2.05 (89)	1.98 (90)
(37)	1.80 (80)	2.14 (99)	2.03 (92)
(38)	2.12 (92)	2.47 (100)	2.17 (100)
(39)	2.60 (100)	2.86 (100)	2.45 (100)
(40)	2.33 (100)	2.12 (100)	2.24 (100)
(41)	1.98 (87)	2.99 (100)	2.16 (99)
(42)	1.74 (72)	2.05 (92)	2.09 (87)
(43)	1.86 (75)	2.22 (99)	2.10 (99)
(44)	2.01 (90)	2.40 (97)	2.15 (100)

供試薬剤	(A)	(B)	(C)
(45)	2.25 (100)	2.41 (100)	2.30 (100)
(46)	2.04 (86)	2.69 (100)	2.09 (89)
(47)	1.81 (70)	2.78 (97)	1.97 (90)
(48)	2.40 (100)	2.38 (100)	2.31 (100)
(49)	2.12 (91)	2.80 (100)	2.16 (100)
(50)	1.67 (70)	2.84 (97)	1.90 (90)
(51)	1.92 (90)	2.91 (90)	2.02 (89)
(52)	2.38 (100)	2.27 (100)	2.33 (100)
(53)	2.16 (99)	2.88 (100)	2.20 (100)
(54)	2.30 (100)	2.07 (100)	2.24 (100)
(55)	1.67 (72)	2.15 (97)	1.89 (89)
(56)	2.30 (100)	2.94 (100)	2.28 (100)
(57)	2.15 (99)	2.83 (100)	2.21 (100)
(58)	2.27 (100)	2.16 (100)	2.24 (100)
(59)	2.17 (100)	2.80 (100)	2.22 (100)
(60)	2.28 (100)	2.07 (100)	2.25 (100)
(61)	1.93 (78)	2.41 (100)	2.09 (90)
(62)	2.38 (100)	2.25 (100)	2.31 (100)
(63)	1.80 (82)	2.52 (99)	1.94 (89)
(64)	2.26 (100)	2.19 (100)	2.23 (100)
(65)	1.94 (89)	2.93 (100)	2.12 (99)
(66)	2.27 (100)	2.30 (100)	2.24 (100)
(67)	1.88 (78)	2.45 (92)	2.05 (92)
(68)	2.07 (99)	2.90 (100)	2.18 (100)
(69)	1.94 (78)	2.76 (99)	2.07 (100)

供試薬剤	(A)	(B)	(C)
(70)	2.07 (89)	2.87 (100)	2.16 (100)
(71)	2.38 (100)	2.40 (100)	2.33 (100)
(72)	2.04 (97)	2.91 (100)	2.17 (100)
(73)	2.51 (100)	2.63 (100)	2.44 (100)

試験例2. 燻蒸による収収試験

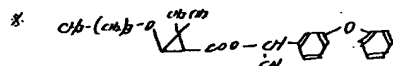
収収成分として、25%を含有する収収標準を
作り、アレスリンの収収を蒸気収収とし、その
効果と試験した。この実験は収収標準 16 巻
(1951 年) 第 176 頁、表 1、蒸気収収の方法に従
い、前記標準の相対有効度を算出したところ
次のとおりである。供試薬剤は蒸気収収の有効度
分別の表のとおりである。

供試薬剤	70ポイント %	70ポイント %	70ポイント %
アレスリン	1.00	1.00	1.00
(2)	1.78	1.81	1.85
(6)	1.90	1.74	1.78
(11)	1.54	1.57	1.60
(15)	1.49	1.53	1.57
(20)	1.61	1.64	1.67
(24)	1.03	1.08	1.41

供試薬剤	70ピット4	70ピット5	70ピット6
(21)	1.60	1.64	1.68
(22)	1.47	1.53	1.57
(23)	1.28	1.42	1.45
(24)	1.56	1.60	1.63
(25)	1.67	1.70	1.75
(26)	1.40	1.44	1.48
(27)	1.58	1.61	1.64
(28)	1.47	1.50	1.53
(29)	1.41	1.45	1.49
(30)	1.53	1.57	1.60
(31)	1.95	1.96	2.01

試験例10. 飯量減下法による殺虫試験

対象化合物及び本発明化合物の各々のアセトン溶液をマイクログラフジにて、感受性及びsuper-kdr系イニエ生成虫の胸部背面に施用し、24時間後の死亡率から対象化合物に対する相対殺虫力及び化合物に対する抵抗性比率の値を次の如く算出する。



参考例10.

本発明化合物(14) 20部にソルベールSM-200 (東洋化学産業商標局) 10部、キシロール 70部を加えて攪拌し混合溶解して 20%乳剤を得る。

参考例11.

本発明化合物(14) 28部、レスメトリン 21部、ボフタクロロジアロピニール 1.5部を精製石油 20部に溶解し、エアサージ容器に充填し、バンプ部を取り付けた後、バンプ部を通して噴射剤(炭化石油ガス) 70部を加圧充填してエアサージを得る。

参考例12.

本発明化合物(22) 25g, DHT 1.5gを除去剤抽出粗粉、木粉、デンプン等の収収媒を用基剤 92.5gに均一に混合し、公知の方法によって収収媒を得る。

参考例13.

本発明化合物(29) 14g, MGK-5026 10gを収収媒用基剤 98.6gに均一に混合し、公知の

供試化合物	相対殺虫力		抵抗性比
	感受性100%	super-kdr系	
対象化合物	50	1	50
(1)	220	200	1.2
(6)	305	240	1.3
(2)	210	180	1.2
(22)	180	150	1.2
(25)	150	100	1.5
(27)	185	80	2.3
(30)	180	155	1.2
(29)	205	160	1.3
(31)	200	100	2.0

法に薬剤化の実施例を示すが、薬剤化にあたっては一般農薬に準じて何らの時刻と条件も必要とせず、当業技術者の熟知せる方法によって調整される。

参考例1.

本発明化合物(11) 22部に白灯油を加えて全体を 100部として 2.2%油剤を得る。

参考例2.

本発明化合物(14) 22部にジペロニルブトキサイド 28部に白灯油を加えて全体を 100部として油剤を得る。

方法によって収収媒を得る。

参考例7.

本発明化合物(57) 23部とクレー 99.7部をよく粉砕混合して 23%粉剤を得る。

参考例8.

本発明化合物(25) 20部、硅藻土 25部、クレー 20部、ラウリル硫酸ナトリウム 5部、カルデキシメチルセルローズ 2部を粉砕混合して水和剤を得る。

試験例4.

セミアリアアラムシの多数発生した一畝の5~6葉期の大根畑に参考例3により得られた乳剤のうち本発明化合物(21),(22),(23),(24),(25),(26),(27),(28),(29),(30)および(31)を含む各々の乳剤の水による 1000倍希釈液を 100L/反から散布した。2日後の寄生率調査で散布前葉の1/2以下に各区共に減少していた。

試験例5.

参考例3で得られた乳剤のうち本発明化合物

(8), (7), (11), (19), (27), (35), (43), (51), (59), (67) および (70) の 2000倍希釈液にかんらんを葉に散布する。5日間経過後、葉を乾燥後シャーレに入れコトウムシの健全幼虫10頭を放飼した。その供試虫の放飼は必要経費を、5日後の2回行ない、4時間後の死亡率を求めた。

供試薬剤	濃度当り	5日後
イソプロパノール	20 (4)	5 (4)
(4)	100	100
(7)	100	75
(11)	100	100
(19)	75	85
(27)	70	85
(35)	70	80
(43)	85	75
(51)	75	85
(59)	100	90
(67)	75	90
(70)	70	80

試験例6.

鉢植エノリウをへ殺虫成分を通用する。1日前に1本の木に対してアトラムシを約20匹寄

着例3で得られた薬剤(1), (3), (8), (13), (16), (25), (30), (38), (41), (46) および(72)を水で有効成分100ppmに希釈した濃液をターナー・テストで1鉢あたり10ml散布し、10日後植物体上のニセナミハガニの寄生数を調査した。その結果、いすれの本発明組成、殺虫ニ剤において本特許薬剤にまさる殺虫効果は認められなかった。

供試薬剤	10日後の1鉢あたりの成虫数
γ-ピレスチン(参照薬剤)	27
(1)	4
(11)	0
(16)	3
(25)	3
(30)	6
(38)	2
(41)	7
(46)	4
(72)	3
(16)	0
(22)	1
無処理	145

る。参考例8により得られた水加剤のうち(5), (10), (18), (21), (27), (39), (47), (54), (57), (65) および(72)の2000倍希釈液を葉に散布した。葉を乾燥後スプレードで10ml/鉢あたり散布し、2日後の被害度を観察した。その結果、いすれにより被害度の増大は認められなかった。

試験例7.

参考例7により得られた(8), (12), (17), (23), (24), (30), (36), (53), (57), (63) および(67)の各々の薬剤を直径1cmの薄板ガラスシャーレ底面に22/100割合で均一に散布し、底面約1cmを残してバターを凝結面に塗布する。その中にチャバネツヤブリ成虫を1群ハビとして放ち、10日間経過後新しい成虫にツヤブリを移せば、10日後にはいすれの薬剤により70%以上のツヤブリを殺すことができた。

試験例8.

播種5日後の鉢植エノリウシインゲンマメに1鉢あたり10頭のニセナミハガニを寄生させ、27°C恒温室で保管する。6日後、参

試験例9.

コイを対象として用い、各氏農政第2725号(昭和40年11月25日)登録に対する毒性試験法に準じて行ない、本発明化合物(1), (14), (18), (46), (50), (62), (55), (57), (64) および(71)のTLM 98(ppm)を求めたところいすれにおいて0.2以上であった。

特許出願人

勝田 純郎

